



**Europäisches
Patentamt**

**European
Patent Office**

**Office européen
des brevets**

Intel. Prop. Dep.

Eing. 02 Juni 2003

Fristen:

Bescheinigung

Certificate

Attestation

REC'D 19 NOV 2003

WIPO

PCT

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02023572.7

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Anmeldung Nr:
Application no.: 02023572.7
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 23.10.02
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Cognis Iberia, S.L.
Poligono San Vincente
08755 Castellbisbal,
(Barcelona)
ESPAGNE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Konzentrierte grenzflächenaktive Zubereitungen

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C11D1/00

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR

EPO - Munich
29
23. Okt. 2002

5

Konzentrierte grenzflächenaktive Zubereitungen

Gebiet der Erfindung

10

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der grenzflächenaktiven Substanzen und betrifft wässrige Zubereitungen von amphoteren bzw. zwitterionischen Tensiden, insbesondere von Betainen, die sich trotz hoher Aktivsubstanzkonzentration durch eine geringe Pastenviskosität auszeichnen.

15

Stand der Technik

20

Amphotere bzw. zwitterionische Tenside zeichnen sich durch ausgezeichnete Schaum- und Reinigungseigenschaften gepaart mit vorzüglicher Hautverträglichkeit aus. Sie dienen daher als wichtige Rohstoffe sowohl zur Herstellung von Detergentien (z.B. manuellen Geschirrspülmitteln) als auch Kosmetika (z.B. Haarshampoos). Aus der Gruppe dieser Verbindungen haben die Alkylbetaine, vorzugsweise die Alkylamidobetaine besondere Bedeutung erlangt, wobei das wichtigste Einzelprodukt zweifellos das Cocamidopropylbetain darstellt, welches

25

beispielsweise unter der Bezeichnung Dehyton® PK (Cognis) im Handel erhältlich ist.

Amphotere bzw. zwitterionische Tenside gelangen als wässrige Zubereitungen in den Handel, wobei das Interesse der Hersteller insbesondere darauf gerichtet ist, Konzentrate zu verkaufen, d.h. die Menge an Wasser in den Zubereitungen möglichst gering zu halten. Diesem Wunsch

30

35

sind jedoch Grenzen gesetzt, da sich der Aktivsubstanzgehalt nicht beliebig erhöhen lässt, weil die grenzflächenaktiven Substanzen – je nach weiteren Inhaltstoffen – oberhalb eines Wertes von etwa 40 Gew.-% beginnt, eine lamellare gelförmige Phase zu bilden. Der damit verbundene extreme Anstieg der Viskosität, der mitunter auch erst während der Lagerung auftritt, macht es praktisch unmöglich, die Stoffe noch zu fördern oder zu pumpen. Solche

Produkte sind für den Handel aber ungeeignet.

In der Vergangenheit hat es nicht an Ansätzen gemangelt, dem Problem des Viskositätsaufbaus und der Lagerungsvergelung Abhilfe zu verschaffen. Insbesondere zu nennen ist der Zusatz von freien Fettsäuren, gegebenenfalls zusammen mit Glycerin, wie er in der europäischen Patentschrift **EP 0560114 B1** (Goldschmidt) vorgeschlagen wird. Von Nachteil ist jedoch, dass Fettsäuren vergleichsweise teure Zusatzstoffe sind, nicht in allen nachfolgend hergestellten Endprodukten gerne gesehen werden und eine spürbare Absenkung der Pastenviskosität erst bei Werten von 1 bis 1,5 Gew.-% eintritt. Alternativ wird in der europäischen Patentschrift **EP 0730572 B1** (Cognis) vorgeschlagen, die Viskosität durch den Zusatz von Hydroxycarbonsäuren oder deren Salzen, speziell von Natriumcitrat, zu erniedrigen. Hier reichen zwar schon geringere Mengen, doch macht der Preis, welcher sich noch über dem Niveau der Fettsäuren befindet, das Verfahren nur bedingt attraktiv.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat folglich darin bestanden, neue konzentrierte wässrige amphotere bzw. zwitterionische Tensidzubereitungen zur Verfügung zu stellen, die sich bei einer Aktivsubstanzkonzentration von beispielsweise 25 bis 55 Gew.-% durch eine niedrige Brookfield-Viskosität (20 °C, Spindel 1, 10 Upm) von insbesondere weniger als 5.000 mPas auszeichnen und auch bei Lagerung nicht vergelen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind konzentrierte grenzflächenaktive Zubereitungen mit geringer Viskosität, enthaltend

- (a) 25 bis 50 Gew.-% amphotere bzw. zwitterionische Tenside
- (b) 0,01 bis 5 Gew.-% Alkalisulfate

mit der Maßgabe, dass sich die Mengenangaben mit Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Elektrolytsalzen zu 100 Gew.-% ergänzen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass schon die Gegenwart sehr geringer Mengen an Alkalisulfaten, speziell an Natriumsulfat, ausreichen, um die Pastenviskosität hochkonzentrierter wässriger Zubereitungen von amphoteren bzw. zwitterionischen Tensiden sowohl durch Zugabe während der Herstellung, als auch durch nachträgliche Beimischung zu den Pasten, deutlich herabzusetzen. Insbesondere wird auch der unerwünschte Effekt der allmählichen Vergelung zuverlässig verhindert.

Amphotere Tenside

Beispiele für geeignete amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine.

- 5 Beispiele für geeignete Alkylbetaine stellen die Carboxyalkylierungsprodukte von sekundären und insbesondere tertiären Aminen dar, die der Formel (I) folgen,



- 15 in der R^1 für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^3 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, $q1$ für Zahlen von 1 bis 6 und Z für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht. Typische Beispiele sind die Carboxymethylierungsprodukte von Hexylmethylamin, Hexyldimethylamin, Octyldimethylamin, Decyldimethylamin, Dodecylmethylamin, Dodecyldimethylamin, Dodecylethylmethylamin, $\text{C}_{12/14}$ -Kokosalkyldimethylamin, Myristyldimethylamin, Cetyldimethylamin, Stearyldimethylamin, Stearylethylmethylamin, Oleyldimethylamin, $\text{C}_{16/18}$ -Talgalkyldimethylamin sowie deren technische Gemische.
- 20

Weiterhin kommen auch Carboxyalkylierungsprodukte von Amidoaminen in Betracht, die der Formel (II) folgen,



- in der R^4CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, R^5 für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^6 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, $q2$ für Zahlen von 1 bis 6, $q3$ für Zahlen von 1 bis 3 und Z wieder für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht. Typische Beispiele sind Umsetzungsprodukte von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, namentlich Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmo-
- 35
- leinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure
- 40
- sowie deren technische Gemische, mit N,N-Dimethylaminoethylamin, N,N-Dimethylaminopropylamin, N,N-Diethylaminoethylamin und N,N-Diethylaminopropylamin, die mit Natri-

umchloracetat kondensiert werden. Bevorzugt ist der Einsatz eines Kondensationsproduktes von C_{8/18}-Kokosfettsäure-N,N-dimethylaminopropylamid mit Natriumchloracetat.

5 Weiterhin kommen auch Imidazoliniumbetaine in Betracht. Auch bei diesen Substanzen handelt es sich um bekannte Stoffe, die beispielsweise durch cyclisierende Kondensation von 1 oder 2 Mol Fettsäure mit mehrwertigen Aminen wie beispielsweise Aminoethylethanolamin (AEEA) oder Diethylentriamin erhalten werden können. Die entsprechenden Carboxyalkylierungsprodukte stellen Gemische unterschiedlicher offenkettiger Betaine dar. Typische Beispiele sind Kondensationsprodukte der oben genannten Fettsäuren mit AEEA, vorzugsweise 10 Imidazoline auf Basis von Laurinsäure oder wiederum C_{12/14}-Kokosfettsäure, die anschließend mit Natriumchloracetat betainisiert werden.

Alkalisulfate

15 Bei den Alkalisulfaten handelt es sich um übliche anorganische Salze, wie beispielsweise Kalium- oder Natriumsulfat sowie deren Gemische. Der Einsatz von Natriumsulfat ist im Hinblick auf Preis und Verfügbarkeit bevorzugt.

20

Zubereitungen

Unter dem Begriff der oberflächenaktiven Zubereitungen sind die wässrigen Pasten der amphoteren bzw. zwitterionischen Tenside als solche zu verstehen; sie enthalten insbesondere 25 keine weiteren oberflächenaktiven Stoffe, jedoch herstellungsbedingt Elektrolytsalze, insbesondere Natriumchlorid, nicht umgesetzte Ausgangsstoffe sowie gegebenenfalls geringe Mengen freier Fettsäuren bzw. deren Salze. Die Zubereitungen können alkalisch oder sauer eingestellt sein, d.h. typisch einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 9 oder 1 bis 6 aufweisen. Der Gehalt an amphoteren bzw. zwitterionischen Tensiden, der als „Aktivsubstanzgehalt“ bezeichnet 30 wird, kann – bezogen auf die Zubereitung - im Bereich von 25 bis 55 Gew.-% liegen und beträgt in der Regel 35 bis 45 Gew.-%. Der Gehalt an Alkalisulfat kann dem gegenüber zwischen 0,01 und 5, vorzugsweise 0,1 bis 3 und insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-% - ebenfalls bezogen auf die Zubereitung – betragen. Die Menge an weiteren Inhaltsstoffe, die zum grenzflächenaktiven Charakter der Zubereitung jedoch nicht beitragen, speziell an Elektrolytsalzen 35 wie Natriumchlorid, liegt typisch bei 5 bis 10 Gew.-%. Daraus ergibt sich ein üblicher Wassergehalt von etwa 35 bis etwa 60 und insbesondere 40 bis 50 Gew.-%. Die Viskosität derartiger Zubereitungen beträgt dann nach Brookfield, gemessen in einem RVT-Viskosimeter (20

°C, Spindel 1, 10 Upm) weniger als 5.000 mPas und liegt vorzugsweise im Bereich von 1.000 bis 2.500 mPas.

5 Herstellverfahren

Ein besonderer Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass der Zusatz der Alkalisulfate sowohl während der Herstellung als auch nachträglich erfolgen kann; letzteres kann dann bevorzugt sein, wenn man die Pastenviskosität sehr genau einzustellen wünscht. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von konzentrierten grenzflächenaktiven Zubereitungen mit geringer Viskosität, welches sich dadurch auszeichnet, dass man Fettamine bzw. Fettsäureaminoamide in Gegenwart von Alkalisulfaten mit Halogencarbonsäuren oder deren Alkalisalzen in an sich bekannter Weise betainisiert. Zur Durchführung der Betainisierung sei ausdrücklich auf den Inhalt der eingangs zitierten Schriften zum Stand der Technik verwiesen, so dass sich eine umfassende Wiederholung an dieser Stelle erübrigt. Alternativ betrifft ein weiterer Gegenstand der Erfindung ein zweites Verfahren zur Herstellung von konzentrierten grenzflächenaktiven Zubereitungen mit geringer Viskosität, welches sich nun dadurch auszeichnet, dass man wässrigen Pasten von Alkylbetainen und/oder Alkylamidobetainen Alkalisulfate zusetzt. Wie schon oben erläutert, ist die Menge an Alkalisulfaten so zu berechnen, dass sich in den Endzubereitungen ein Gehalt von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3 und insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-% ergibt.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Der Zusatz von Alkalisulfaten, speziell von Natriumsulfat, ist schon in sehr kleinen Mengen in vorzüglicher Weise geeignet, die Viskosität hochkonzentrierter, beispielsweise – bezogen auf Aktivsubstanz - 35 bis 45 Gew.-%iger Alkylbetain- oder Alkylamidobetainpasten soweit herabzusetzen, dass diese problemlos pump- und förderbar sind. Dabei ist es unerheblich, ob der Zusatz während der Herstellung oder nachträglich erfolgt. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft daher die Verwendung von Alkalisulfaten zur Verminderung der Viskosität von konzentrierten wässrigen Zubereitungen amphoterer bzw. zwitterionischer Tenside, wobei die Zusatzmenge – bezogen auf die Zubereitungen – 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3 und insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-% betragen kann. Die so erhaltenen Konzentrate eignen sich beispielsweise zur Herstellung von manuellen Geschirrspülmitteln oder Haarsampoos, in denen sie z.B. in Mengen von 1 bis 15 und insbesondere 3 bis 8 Gew.-% enthalten sein können.

Beispiele

5

Vergleichsbeispiel 1

In einen 2-l-Vierhalskolben mit Thermometer, Kondensator, Wasserabscheider, N₂-Gaszuleitungsrohr und Rührer wurden 1083 g (5,3 mol) einer hydrierten Kokosfettsäure sowie 552 g (5,4 mol) N,N-Dimethylaminopropylamin gefüllt und unter Stickstoffstoffabdeckung auf 180°C erhitzt. Das Kondenswasser wurde kontinuierlich aus dem Reaktionsgefäß entfernt. Die Reaktion wurde fortgesetzt, bis die Säurezahl des Gemisches auf unter 5 abgesunken war. Danach wurde überschüssiges Amin im Vakuum entfernt. Auf diese Weise wurden 1500 g Kokosfettsäureamidopropyldimethylamin erhalten und mit Wasser auf eine Aktivsubstanzkonzentration von 45 Gew.-% eingestellt. Die Zubereitung war praktisch fest.

15

Beispiel 1

Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, jedoch die Umsetzung der Kokosfettsäure mit dem N,N-Dimethylaminopropylamin in Gegenwart von 7,5 g (entsprechend 0,5 Gew.-% bezogen auf die Endzusammensetzung) Natriumsulfat wiederholt. Die Mischung wurde ebenfalls wieder mit Wasser auf eine Aktivsubstanzkonzentration von 45 Gew.-% eingestellt und besaß eine Viskosität nach Brookfield (20 °C, Spindel 1, 10 Upm) von 4.500 mPas.

25

Beispiele 2 und 3, Vergleichsbeispiel V2

Einer wässrigen Zubereitung von Cocamidopropylbetain (Dehyton® PK, Cognis) mit einer Aktivsubstanzkonzentration von 45 Gew.-% wurden nachträglich 0,5 bzw. 1 Gew.-% Natriumsulfat zugesetzt. Anschließend wurde das Erscheinungsbild und die Viskosität der Pasten bei 5, 10, 15 und 25 °C untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1
Erscheinungsbild und Viskosität von Cocamidopropyl Betainpasten

| | Zusatzmenge Natriumsulfat [Gew.-%] | | |
|---------------------------------|---|-------------------|-------------------|
| | ohne | 0,5 Gew.-% | 1,0 Gew.-% |
| <i>Erscheinungsbild</i> | | | |
| - bei 25 °C | vergelt | dünnflüssig, trüb | dünnflüssig, klar |
| - bei 15 °C | vergelt | flüssig, trüb | dünnflüssig, klar |
| - bei 10 °C | fest | zähflüssig | dünnflüssig, klar |
| - bei 5 °C | fest | fest | dünnflüssig klar |
| <i>Viskosität [mPas]</i> | | | |
| - bei 25 °C | vergelt | | < 3.000 |
| - bei 15 °C | vergelt | | < 3.000 |
| - bei 10 °C | fest | | < 3.000 |
| - bei 5 °C | fest | | < 3.000 |

Patentansprüche

1. Konzentrierte grenzflächenaktive Zubereitungen mit geringer Viskosität, enthaltend

- (a) 25 bis 55 Gew.-% amphotere bzw. zwitterionische Tenside und
(b) 0,01 bis 5 Gew.-% Alkalisulfate

mit der Maßgabe, dass sich die Mengenangaben mit Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Elektrolytsalzen zu 100 Gew.-% ergänzen.

2. Zubereitungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zubereitungen amphotere bzw. zwitterionische Tenside enthalten, welche ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkylbetainen, Alkylamidobetainen, Aminopropionaten, Aminoglycinaten, Imidazoliniumbetainen und Sulfobetainen.

3. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zubereitungen Alkylbetaine der Formel (I) enthalten,



in der R^1 für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^3 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, $q1$ für Zahlen von 1 bis 6 und Z für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht.

4. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zubereitungen Alkylamidobetaine der Formel (II) enthalten,



in der R^4CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, R^5 für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoff-

atomen, R⁶ für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, q₂ für Zahlen von 1 bis 6, q₃ für Zahlen von 1 bis 3 und Z für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht.

- 5 5. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zubereitungen Natriumsulfat enthalten.
6. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zubereitungen einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 9 aufweisen.
- 10 7. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zubereitungen einen pH-Wert im Bereich von 1 bis 6 aufweisen.
- 15 8. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie eine Viskosität nach Brookfield, gemessen in einem RVT-Viskosimeter (20 °C, Spindel 1, 10 Upm) von weniger als 5.000 mPas aufweisen.
9. Verfahren zur Herstellung von konzentrierten grenzflächenaktiven Zubereitungen mit geringer Viskosität, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Fettamine bzw. Fettsäureaminoamide in Gegenwart von Alkalisulfaten mit Halogencarbonsäuren oder deren Alkalisalzen betainisiert.
- 20 10. Verfahren zur Herstellung von konzentrierten grenzflächenaktiven Zubereitungen mit geringer Viskosität, **dadurch gekennzeichnet**, dass man wässrigen Pasten von Alkylbetainen und/oder Alkylamidobetainen Alkalisulfate zusetzt.
- 25 11. Verwendung von Alkalisulfaten zur Verminderung der Viskosität von konzentrierten wässrigen Zubereitungen amphoterer bzw. zwitterionischer Tenside.

Zusammenfassung

- 5 Vorgeschlagen werden konzentrierte grenzflächenaktive Zubereitungen mit geringer Viskosität, enthaltend
- (a) 25 bis 55 Gew.-% amphotere bzw. zwitterionische Tenside und
 - (b) 0,01 bis 5 Gew.-% Alkalisulfate
- 10 mit der Maßgabe, dass sich die Mengenangaben mit Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Elektrolytsalzen zu 100 Gew.-% ergänzen.
-